# Ueber einige Ketone

und

# Säuren des Tetrahydrochinolins

## und seiner o- und p-Homologen.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock**

vorgelegt von


**Ernst Vollhase**

Apotheker

(Berlin).


---


**Rostock**

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1910.

Referent: Herr Professor Dr. Kunckell.

# Ueber einige Ketone und Säuren des Tetrahydrochinolins und seiner o- und p-Homologen.

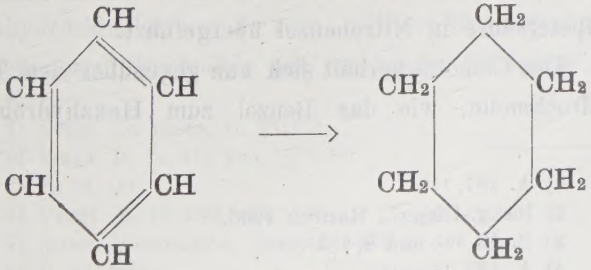
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0061

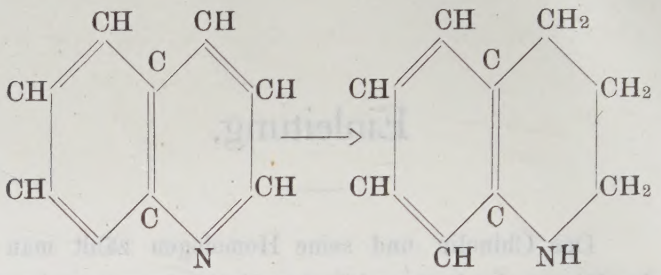
# Einleitung.

Das Chinolin und seine Homologen zählt man zu der Klasse der heterocyklischen Verbindungen und zwar, da es eine Verbindung eines Benzolringes mit einem Pyridinring darstellt, zu der Gruppe der Benzo-Pyridine. Diese werden nach der Anzahl der vorhandenen Benzolringe eingeteilt in Monobenzopyridine und Dibenzopyridine. Zu den ersteren gehören das Chinolin und Isochinolin, zu den letzteren unter anderen das Acridin, Phenantridin und die Naphtochinoline.

Lässt schon die Konstitution des Chinolins auf eine Analogie mit dem Benzol schliessen, so wird diese Annahme befestigt durch die grosse Anzahl der dargestellten Derivate. Beide Verbindungen können noch Wasserstoffatome addieren und gehen dann in Hydroverbindungen über. So erhält man aus dem Benzol das Hexahydrobenzol



und aus dem Chinolin das Tetrahydrochinolin



und weiterhin das Dekahydrochinolin. Beide Reduktionsprodukte zeigen mehr oder weniger das Bestreben, die aufgenommenen Wasserstoffatome wieder abzugeben. So beobachtete Wreden,[1] dass sich Hexahydrobenzol leicht zu Benzol zurück oxydiert. Theopold[2] erhielt bei Bromierung des Acetyltetrahydrochinolins stets als Nebenprodukt eine grössere oder geringere Menge des bromwasserstoffsauren Salzes eines Tribromchinolins. Ferner lässt sich Benzol bedeutend leichter substituieren, als Hexahydrobenzol. So wirkt Brom auf Benzol, besonders bei Gegenwart von Jod, schon in der Kälte ein.[3] Auch die Nitroverbindungen lassen sich durch direkte Einwirkung von Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure leicht erhalten. Hexahydrobenzol wird nach Wreden[4] durch rauchende Salpetersäure in Nitrobenzol übergeführt.

Das Chinolin verhält sich nun gegenüber dem Tetrahydrochinolin, wie das Benzol zum Hexahydrobenzol.

---

1) A. 187, 163.
2) Inaug.-Dissert., Rostock 1906.
3) B. 18, 607 und 8, 922.
4) A. 187, 162—163.

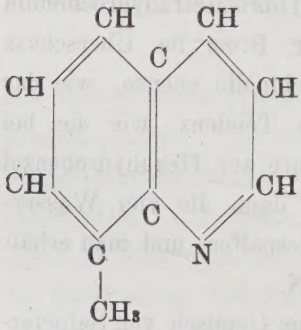
Brom wirkt auf Chinolin und Chinolinsalzlösungen direkt ein. Im ersteren Falle entsteht entweder 3—6 Dibromchinolin[1] oder ein Tribromchinolin, im letzteren Falle 3-Bromchinolin.[2] Brom reagiert nun allerdings ebenfalls mit Leichtigkeit auf Tetrahydrochinolin. Treten genau 1 Mol. oder 2 Mol. Brom mit 1 Mol. der Base in Reaktion, so erhält man entweder Monobromtetrahydrochinolin $C_9 H_{10} Br N$ oder ein Dibromtetrahydrochinolin $C_9 H_9 Br_2 N$.[3] Setzt man aber Brom im Überschuss hinzu, so zeigt das Tetrahydrochinolin ebenso, wie das Acettetrahydrochinolin, dieselbe Tendenz, wie sie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hexahydrobenzol beobachtet wurde. Es werden dann die vier Wasserstoffatome des Pyridinringes abgespalten, und man erhält ein Tribromchinolin, $C_9 H_4 Br_3 N$.

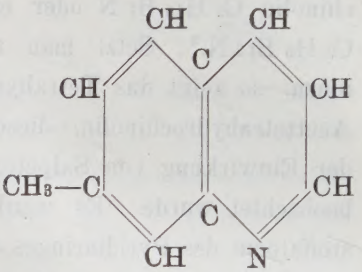
Mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure liefert Chinolin direkt Nitroverbindungen. Es entsteht entweder eine Mono- oder Dinitroverbindung.[4] Aus Tetrahydrochinolin konnte durch direkte Einwirkung von Salpetersäure nur eine o-p-Dinitroverbindung erhalten werden, die von Theopold[5] dargestellt wurde. Die Mononitroverbindungen konnten nur auf Umwegen erhalten werden. R. Stoermer[6] stellte das Paranitrotetrahydrochinolin und Orthonitrotetrahydrochinolin aus p- resp. o-Nitronitrosotetrahydrochinolin durch Behandeln mit rauchender Salzsäure dar.

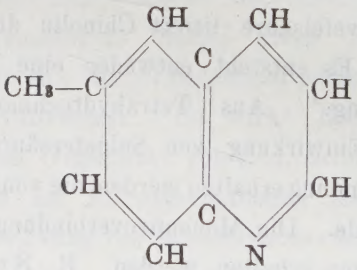
1) Vergl. La Coste, B. 14, 917.
2) Vergl. B. 14, 915 und 19, 2763.
3) B. 16, 734.
4) Vergl. B. 18, 1243 und 1246.
5) Inaug.-Dissertation, Rostock 1906.
6) B. 31, 2537.

Die Mononitroverbindungen sind übrigens nur noch schwache Basen, während Dinitrotetrahydrochinolin seinen basischen Charakter vollständig verloren hat.

Durch Einführung einer Methylgruppe in den Benzolring des Chinolins gelangt man zu den Toluchinolinen (o, m und p).



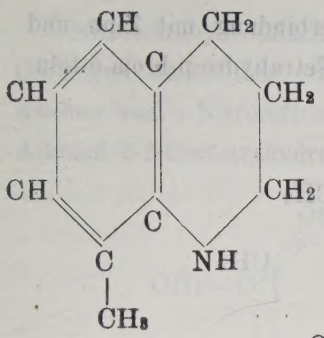


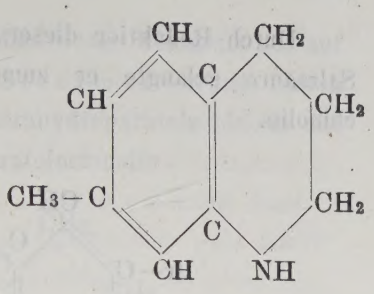


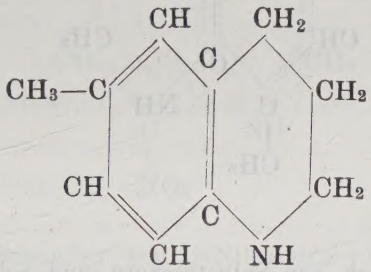
Diese Toluchinoline werden aus den Toluidinen nach der Skraupschen Synthese zur Darstellung von Chinolin gewonnen. Durch wiederholte Reduktion der Toluchinoline mit Zinn und Salzsäure erhält man die Tetrahydrotoluchinoline.[1]

---

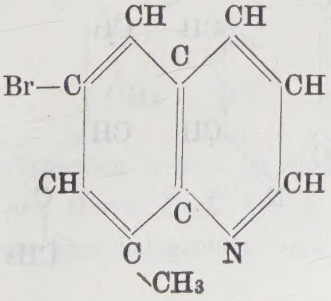
1) B. 24, 2061 und 2066.





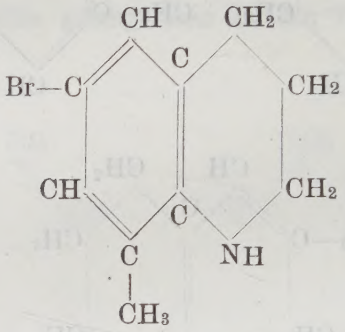


Es bleibt nun noch das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber dem des Chinolins zu erwähnen. Über die Bromierung der Tolu- und Tetrahydrotoluchinoline waren in der Literatur nur sehr wenige Aufzeichnungen zu finden. Hermann Alt[1] erhielt aus m-Brom-o-Toluidin mit Nitrophenol und Schwefelsäure p-Brom-o-toluchinolin

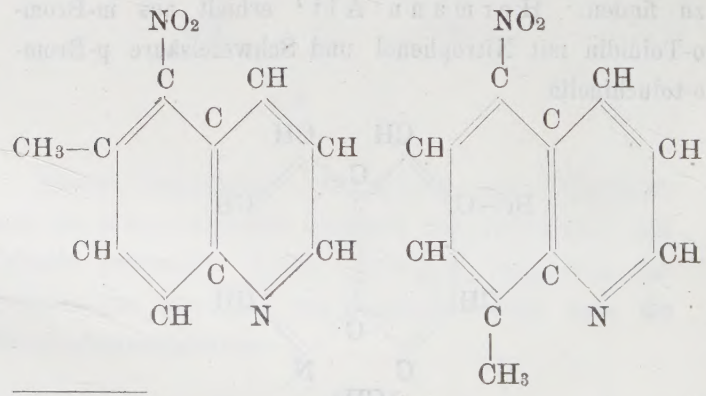


1) A. 252, 318—330.

Durch Reduktion dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure gelangte er zum Tetrahydro-p-brom-o-toluchinolin.

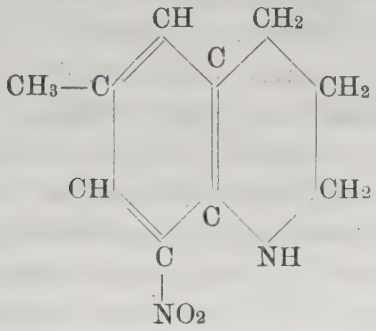


Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure führt nach Nölting und Trautmann[1] p- und o-Toluchinolin direkt in 5-Nitro, (ana) para resp. orthotoluchinolin über.

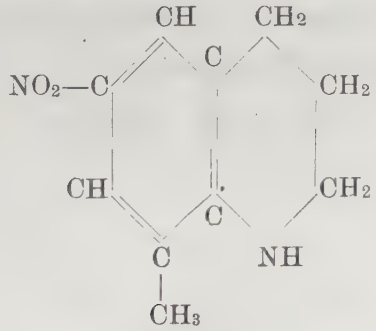


1) B. 23, 3655 und 3673.

Nitrotetrahydrotoluchinoline waren wiederum nur auf Umwegen darstellbar. R. Stoermer[1] erhielt durch Kochen von o-Nitronitrosotetrahydroparatoluchinolin mit Alkohol o-Nitrotetrahydroparatoluchinolin



und durch Behandeln von p-Nitrotetrahydroorthotoluchinolin mit rauchender Salzsäure das p-Nitrotetrahydroorthotuluchinolin:



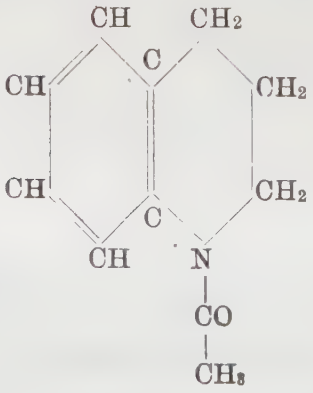
In der vorliegenden Arbeit ist nun von mir auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Kunckell die Einwirkung von Säurehalogeniden und Halogensäure-

1) B. 31, 2537.

halogeniden auf Tetrahydrochinolin, sowie auf die homologen Tetrahydrotoluchinoline untersucht worden.

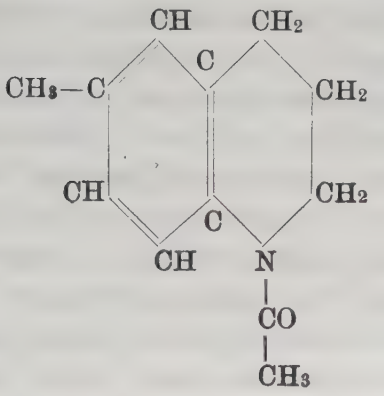
Kunckell und seine Schüler[1] haben Untersuchungen über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acidylamine angestellt. Sie hatten auf diese Weise die verschiedensten aromatischen Amidoketone leicht erhalten, während diese nach den bis dahin bekannten Methoden nur schwer zugängig waren. Es war dadurch festgestellt, dass die Acidylamine die Friedel-Crafts'sche Synthese mit Säurehalogeniden oder noch besser mit Halogensäurehalogeniden leicht eingehen, während die reinen Amine zu dieser Reaktion unbrauchbar sind. Das reine Tetrahydrochinolin, sowie das reine Tetrahydroortho- und paratoluchinolin gingen, wie die aromatischen Amine, die gewünschte Reaktion nicht ein, während ihre Acetderivate, Acettetrahydrochinolin und Acettetrahydroortho- und paratoluchinolin, leicht die gewünschten Chloracetylderivate lieferten.

Das Acettetrahydrochinolin

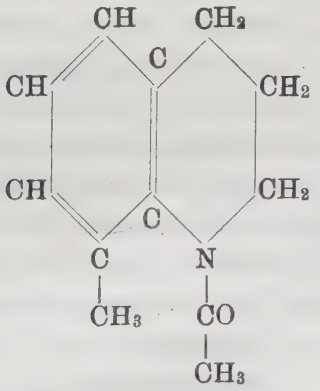



1) B. 33, 2644 und 34, 124.

wurde nach den Angaben von W. Koenigs und Leo Hoffmann[1], das Acettetrahydroparatoluchinolin



und Acettetrahydroorthotoluchinolin



nach denen von Bamberger und Wulz[2] mit guter Ausbeute dargestellt.

---

1) B. 16, 728.

2) B. 24, 2068 und 2062.

Die Friedel-Crafts'sche Synthese wurde nun in der Weise ausgeführt, dass ich in einem vorher getrockneten Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 1 Teil der Base und 2 Teile des Säurehalogenides- oder Halogensäurehalogenides in 4 Teilen über Chlorcalcium getrocknetem Schwefelkohlenstoff löste und in dieses Gemisch 3 Teile möglichst fein zerriebenes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eintrug. Die Reaktion verlief zu Anfang stets sehr heftig, liess aber allmählich nach und wurde schliesslich durch Einstellen in heisses Wasser zu Ende geführt. Von grossem Einfluss auf die Ausbeute ist es, dass man mit durchaus trocknen Gefässen, trockenem Schwefelkohlenstoff und frischem Aluminiumchlorid arbeitet.

Was nun die Reaktionsfähigkeit der angewandten Basen anbelangt, so reagierte das Acettetrahydroparatoluchinolin bedeutend leichter und ergab bessere Ausbeute, als das Acettetrahydrochinolin und Acettetrahydroorthotoluchinolin. Acetylbromid wirkte auf die beiden letzteren überhaupt nicht ein, auch nicht bei Wärmezufuhr, während es mit Acettetrahydroparatoluchinolin eine gut kristallisierende Verbindung lieferte, wenn auch mit bedeutend geringerer Ausbeute, als Chloracetylchlorid und Bromacetylbromid. Bei der Einwirkung von Acetylbromid auf Acettetrahydrochinolin und Acettetrahydroorthotoluchinolin konnte aus dem Reaktionsprodukt unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden.

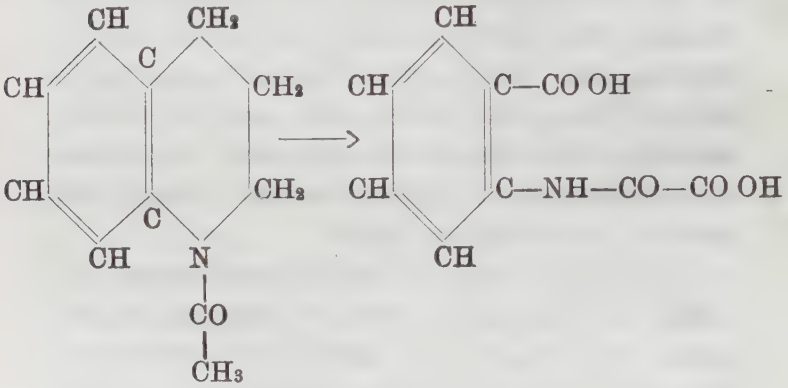
Um die Konstitution der so erhaltenen Ketone festzustellen, oxydierte ich dieselben sowohl mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer als auch mit Kalium-

permanganat in saurer Lösung. Beide Oxydationsmethoden sind in der Chinolinliteratur sehr wenig vertreten. So fand ich über die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nur eine Angabe von Maas und Wolffenstein[1]. Diese hatten festgestellt, dass bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd eine Aufspaltung des Pyridinringes zu Aminoaldehyden stattfindet, und zwar überall dort wo die $NH_2$-Gruppe zwischen zwei Methylen-, oder zwischen einer Methylen- und einer substituierten Methylengruppe steht. Diese Spaltung ergab jedoch nur das Tetrahydroisochinolin, nicht aber das Tetrahydrochinolin. Sie erklären sich dieses in der Weise, dass das Tetrahydrochinolin nur eine dem Stickstoffatom benachbarte Methylengruppe enthält.

Ueber die Oxydation von Chinolinderivaten hat v. Miller[2] eine Reihe von Gesetzmässigkeiten aufgestellt. So beobachtete er, dass bei der Oxydation des Chinolins in wässeriger, alkalischer oder alkalisch werdender Lösung[3] der Benzolkern gesprengt wird und man eine Pyridindikarbonsäure erhält. Die gleiche Spaltung tritt ein, wenn sich im Benzolkern ein Alkyl befindet. So lieferten Ortho- und Paratoluchinolin Chinolinsäure. Er fand weiter, dass der Pyridinkern erhalten bleibt, sobald er ein Methyl in γ-Stellung enthält. Steht dieses Methyl in α-Stellung, so bleibt der Benzolkern erhalten. Ist im Pyridinkern an irgend einer Stelle eine Karboxylgruppe substituiert, so wird stets der Benzolkern gesprengt. Sind beide Kerne substituiert, so wird der

1) B. 25, 2777, 26, 2991 und 28, 1459.
2) B. 24, 1905.
3) Vergl. B. 12, 747.

Benzolring meistens aufgespalten. Bei der Oxydation in saurer Lösung sind nach v. Miller bisher nur Anthranilsäurederivate oder Zersetzungsprodukte beobachtet worden. So erhielten Koenig und Hoffmann [1] bei der Oxydation von Acettetrahydrochinolin mit kalter verdünnter Permanganatlösung Oxalylanthranilsäure und Essigsäure



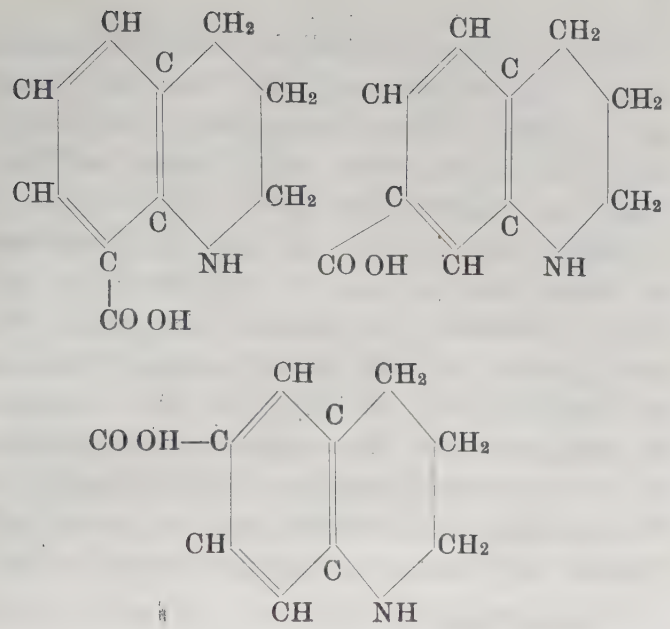

Aus Tetrahydrochinolin die gleiche Säure zu erhalten, gelang ihnen nicht.

Ich hoffte nun, mittelst einer der angeführten Oxydationsmethoden eine der bekannten Säuren zu erhalten. So suchte ich zunächst das Chloracetyl-acettetrahydrochinolin mit Wasserstoffsuperoxyd zu einer der von Fischer und Endres [2] dargestellten Tetrahydrochinolinkarbonsäuren zu oxydieren. Fischer und Endres erhielten durch Reduktion der entsprechenden Chinolinkarbonsäuren Tetrahydro-o, m- und p-chinolinkarbonsäure.

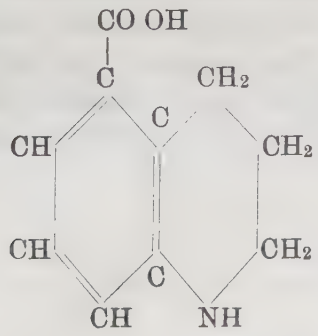
---

1) B. 16, 784.

2) B. 35, 2611 und B. 27, 825.



Auch eine von Fischer und Körner[1] dargestellte Tetrahydrochinolinanacarbonsäure



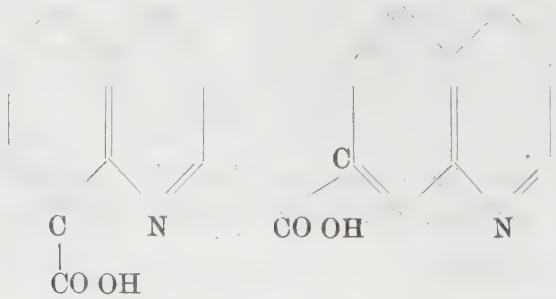
hätte über die Konstitution Aufschluss gegeben. Ich nahm an, dass sich durch weitere Einwirkung von

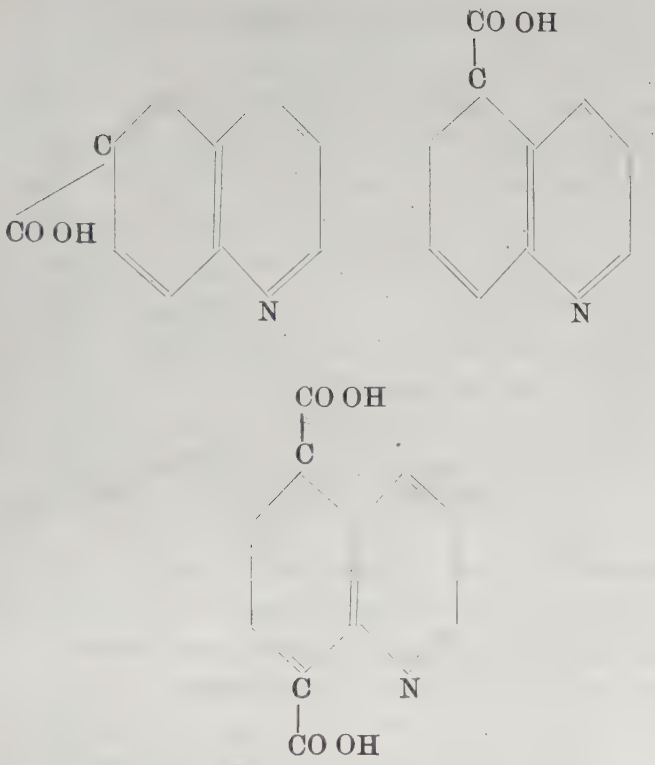
1) B. 17, 765.

Wasserstoffsuperoxyd eventuell der Acetylrest abspalten würde. Dies trat jedoch nicht ein. Ich erhielt vielmehr eine Acetyltetrahydrochinolincarbonsäure. Die Versuche, eine Tetrahydrochinolinsäure durch Erhitzen des Chlorketons mit Wasserstoffsuperoxyd im Einschmelzrohr zu gewinnen, waren erfolglos und daher die Konstitution der Säuren nicht bewiesen. Es trat hierbei eine vollständige Verkohlung der Substanz ein. Ebenso trat durch Erhitzen der Säure mit 20 prozentiger Salzsäure eine Spaltung nicht ein. Das von mir dargestellte Spaltungsprodukt des Chloracetylacettetrahydrochinolins, das Chloracetyl-tetrahydrochinolin, lieferte bereits mit Wasserstoffsuperoxyd Zersetzungsprodukte, so dass eine Oxydation mit Permanganat im voraus aussichtslos war.

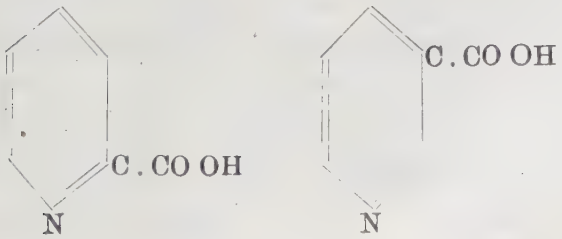
Chloracetyl-acettetrahydroortho- und paratoluchinolin ergaben mit Wasserstoffsuperoxyd Acettetrahydroortho- beziehungsweise paratoluchinolincarbonsäure.

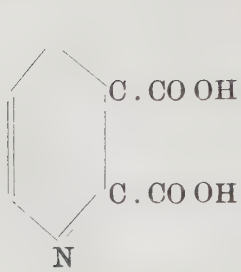
Die Oxydation mit Permanganat bezweckte die Überführung der Ketone in eine der bekannten Chinolin-Pyridin- oder Piperidinsäuren. Von den Chinolinsäuren kämen in Betracht die o-m-p-Chinolinsäure, die Chinolinanacarbonsäure und die 5-8-Chinolindicarbonsäure.

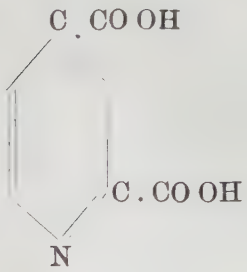


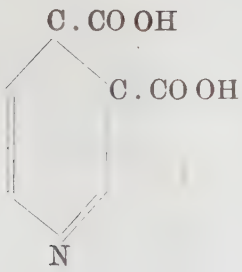



Von den Pyridinsäuren waren zu betrachten die o-m- und p-Pyridincarbonsäure, ferner die Chinolin-o-p-Lutidin- und Cinchomeronsäure;

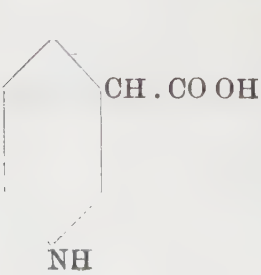


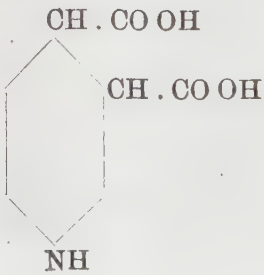



von den Piperidinsäuren folgende:



Chloracetyl-acettetrahydrochinolin ergab mit wenig Permanganat und Erwärmen auf dem Wasserbade die bereits mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Acettetrahydrochinolincarbonsäure, aber in viel geringerer Ausbeute. Wandte ich mehr Permanganat an, oder erhitzte stärker oder längere Zeit, so trat, wie auch schon v. Miller angegeben hat, Zersetzung ein, und es bildeten sich stark gefärbte und verharzte Produkte. Auch Chloracetyl-acettetrahydroortho- und para-toluchinolin lieferten mit Permanganat Zersetzungsprodukte. Es konnte hier, selbst nicht in geringen Mengen, die mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Säure isoliert werden.

Ich versuchte gleichzeitig auch das Ausgangsmaterial, das Acetyltetrahydroortho- und para-toluchinolin mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu oxydieren. Die Paraverbindung benötigte zur Oxydation einen grossen Überschuss an Permanganat und musste längere Zeit gekocht werden. Der grösste Teil des Ausgangsmaterials zersetzte sich hierbei. In geringen Mengen gewann ich eine gelbe, asbestartige Nadeln bildende Säure, in der Stickstoff qualitativ nachgewiesen werden konnte. Die quantitative Analyse ergab die Werte für eine Acetylpiperidinsäure von der Zusammensetzung $C_8 H_{11} O_3N$. Die weitere Untersuchung dieser Säure musste wegen sehr schlechter Ausbeute und wegen Mangel an Material schliesslich aufgegeben werden. — Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf Acetyltetrahydroparatoluchinolin nicht ein. Die Orthoverbindung ergab mit Permanganat nur Zersetzungsprodukte.

Bei der Abspaltung des Acetylrestes aus den Chlorketonen erwies sich Bromwasserstoffsäure als durchaus ungeeignet, da die Substanz sich stark färbte und vollständig verharzte. Durch Erhitzen mit 20prozentiger Salzsäure im siedenden Wasserbade trat beim Chloracetylacettetrahydrochinolin diese Spaltung mit Leichtigkeit ein. Schwerer verlief die Reaktion bei dem Chloracetylacettetrahydroparatoluchinolin, insofern erst durch einstündiges Kochen auf freier Flamme das salzsaure Salz des Spaltungsproduktes gewonnen werden konnte. Durch Fällen der wässerigen Lösung dieses Salzes in der Kälte mit Natronlauge gelangt man dann leicht zu der gewünschten Verbindung. Das Chloracetyl-tetrahydrochinolin vermag Salze nicht mehr zu bilden, hat also den basischen Charakter verloren. Von dem Chloracetyltetrahydroparatoluchinolin dagegen erhielt ich sowohl ein salzsaures Salz, als auch ein Platindoppelsalz.

Kalte verdünnte und kalte konzentrierte Salpetersäure wirkten auf Chloracetyl-acettetrahydrochinolin nicht ein. Auch mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure reagierte dieses Keton in der Kälte nicht. Bei einstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure im siedenden Wasserbade erhielt ich eine in schönen Blättchen kristallisierende Verbindung. Die Analyse ergab, dass sich hier sowohl der Acetylrest, als auch der Chloracetylrest abgespalten hatte und ein Trinitrotetrahydrochinolin entstanden war. — Ganz anders verhielt sich das Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin.

Lässt man dieses Keton einige Tage mit kalter konzentrierter Salpetersäure stehen, so scheiden sich allmählich gelbe Flocken ab. Diese Verbindung zeigte am Kupferdraht noch deutlich Halogenreaktion. Die Analyse ergab die Werte für eine Nitronitrosoverbindung des Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolins. Erhitzt man das Paratoluketon mit konzentrierter Salpetersäure im Wasserbade, so entsteht eine in weissen Nadeln kristallisierende Verbindung, die um 47° höher schmilzt, als die Nitronitrosoverbindung. Hier scheint nach den Analysen eine vollständige Aufspaltung des Benzolringes stattgefunden zu haben. Die Analysenwerte stimmten auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $COOH . C_7 H_9 N_2 O_3$.

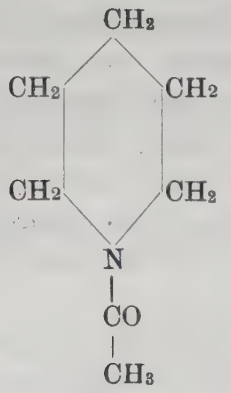
Bei den Bromierungsversuchen verlief die Substitution von Brom verhältnismässig glatt, wenn auch das Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin grössere Neigung zum Verharzen zeigte, als das Chloracetyl-acettetrahydrochinolin. Es wurde stets das Doppelte der berechnenden Menge Brom angewandt. Die Einführung von Brom in die Seitenkette wurde in Eisessiglösung nach der allgemeinen Bromierungsmethode von aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt. Durch Oxydation der so erhaltenen Verbindungen zu Acetyltetrahydrochinolincarbonsäure resp. Acetyltetrahydroparatoluchinolincarbonsäure wurde die Bromierung der Seitenkette bewiesen. Die Versuche, Brom in den Kern einzuführen, wurden in Chloroformlösung im Einschmelzrohr ausgeführt. Hier bildeten sich beim Chloracetyl-acettetrahydrochinolin stets zwei Verbindungen, das

Tribromid und eine Verbindung, die rein bei 222 °, also 36° höher als das Tribromid, schmolz. Die Untersuchung der letzteren Verbindung musste ich, da diese Verbindung immer nur als Nebenprodukt in kleiner Menge gewonnen wurde, einstellen. Ich vermute nach meinen Resultaten, dass sich durch Abspaltung des Chloracetylrestes ein Acetyltetrahydrochinolintribromid gebildet hat.

Um nun festzustellen, wie viel Brom in den Kern eingetreten war, habe ich das Tribromid mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Die Oxydation verlief hier schwerer als beim Chloracetyl-acettetrahydrochinolin, und ich gebrauchte fast die dreifache Menge Wasserstoffsuperoxyd. Durch die Analyse konnte ich nun feststellen, dass sich bei dieser Reaktion der Acetylrest abgespalten hatte. Ich gewann daher eine Dibromtetrahydrochinolincarbonsäure. Es sind also bei der Bromierung 2 Brom in den Kern eingetreten.

In den beiden letzten Abschnitten meiner Arbeit habe ich noch die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acetpiperidin und Chinin beschrieben. Ersteres hatte den Zweck, zu erfahren, ob sich Säureradikale mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese auch in n-haltige Hydroringe einführen lassen. Wenn diese Reaktion eingetreten wäre, so wäre damit die Möglichkeit gegeben, dass das Säureradikal in den hydrierten Pyridinring des Acettetrahydrochinolins und Tetrahydrotoluchinolins eingetreten wäre.

Das als Ausgangsmaterial dienende Acetpiperidin




wurde nach den Angaben von Felix Ahrens[1] dargestellt. Die Reaktion verlief von Anfang an sehr träge. Nachdem ich die ganze Menge Aluminiumchlorid eingetragen hatte, stellte ich daher das Reaktionsgemisch noch längere Zeit in heisses Wasser und erhitzte schliesslich noch 1 Stunde lang am Rückflusskühler. Aus dem Reaktionsprodukt konnte ich nur ölige Zersetzungsprodukte, neben wenig unverändertem Acetpiperidin, gewinnen. Eine Ketonbildung hatte also nicht stattgefunden.

Ferner liess ich nun noch Chloracetylchlorid auf Chinin, ein Derivat des Chinolins, ein Methoxychinolin, einwirken. Um zu erfahren, ob bei der Reaktion eine Spaltung des Chinins eintritt, habe ich zunächst einen blinden Versuch angestellt. Dieser ergab, dass Chinin von Aluminiumchlorid auch bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler nicht angegriffen wird. Ich konnte

1) B. 27, 2088.

unverändertes Chinin zurückgewinnen. Bei dem Versuch mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung verlief die Reaktion auch hier sehr träge und musste durch Erhitzen am Rückflusskühler unterstützt werden. Das Reaktionsprodukt bildete eine zähe, harzige Masse, die auf keine Weise fest zu erhalten war. Es hatte anscheinend eine völlige Zersetzung stattgefunden. Das Nichtreagieren des Chinins dürfte seinen Grund in dem stark basischen Charakter desselben haben.

Ist es nun auch nicht gelungen, die Konstitution der erhaltenen Ketone nachzuweisen, so haben die angestellten Versuche doch wiederum eine interessante Analogie mit dem Benzol ergeben. Ebenso wie die Homologen des Benzols, die Methylbenzole, sich bedeutend leichter substituieren lassen, wie das Benzol selbst, so haben auch die Acettetrahydromethylchinoline, besonders das in Parastellung methylierte Chinolin, eine grössere Reaktionsfähigkeit, als das Acettetrahydrochinolin, gezeigt.

# Experimenteller Teil.

## A. Acettetrahydrochinolinderivate.

### I. Einwirkung von Chloracetylchlorid, Bromacetylbromid und Acetylbromid auf Acettetrahydrochinolin.

#### a. Chloracetyl-acettetrahydrochinolin.

$Cl\,CH_2\,CO\,C_{11}\,H_{12}\,ON$.

Zur Darstellung dieses Halogenketons wurden 5,0 g Acettetrahydrochinolin und 10,0 g Chloracetylchlorid in 20,0 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und hierzu innerhalb von 5 Minuten 15,0 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Die Reaktion trat ziemlich heftig ein, wurde aber bald schwächer, so dass die Umsetzung durch Einstellen des Kolbens in heisses Wasser unterstützt werden musste. Nach ungefähr $^1/_2$ Stunde war das Aluminiumchlorid zum grössten Teil verschwunden, und die Flüssigkeit hatte sich in zwei Schichten geteilt. Der Schwefelkohlenstoff wurde nun abgegossen und die braune, zähflüssige Reaktionsmasse in mit Salzsäure versetztes Eiswasser eingetragen. Es schied sich eine gelbbraune, bröcklige Masse ab, die auf Tontellern getrocknet und nach dem Auflösen in möglichst wenig

Alkohol durch längeres Kochen mit Tierkohle (1 Stunde lang) von anhaftenden harzigen Produkten befreit wurde. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich hellgelbe Nadeln aus, die bei 136° schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 137°, und die Nadeln wurden weiss. Das Produkt löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, ist aber in Wasser, Äther, Ligroin und Petroläther unlöslich. Ausbeute 60 %.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1.) Angew. Substanz : 0,2254
$CO_2$ : 0,5117
$H_2O$ : 0,1230
2.) Angew. Substanz : 0,1934
$CO_2$ : 0,4352
$H_2O$ : 0,1101

Stickstoffbestimmung.

Angew. Substanz : 0,3374
N : 16,8 ccm
(23°; 764 mm).

Halogenbestimmung.

Angew. Substanz : 0,1488
Ag Cl : 0,0848

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{13}H_{14}NO_2Cl$ = | Molg. 251,5 |
| C = 62,0 % | C = 61,9 %; 61,3 % |
| H = 5,6 „ | H = 6,0 „ ; 6,3 „ |
| N = 5,6 „ | N = 5,6 % |
| Cl = 14,1 „ | Cl = 14,0 „ |

### b. Bromacetyl-acettetrahydrochinolin.

$Br\,CH_2\,CO\,C_{11}\,H_{12}\,ON$.

Diese Verbindung stellte ich auf dieselbe Weise, wie das Chloracetylacettetrahydrochinolin, dar, nur brachte ich an Stelle von Chloracetylchlorid Bromacetylbromid in Reaktion. Die Mengenverhältnisse der Chemikalien blieben dieselben. Auch hier musste die Umsetzung durch Wärmezufuhr gefördert werden. Die Reaktionsmasse wurde ungefähr ½ Stunde in heisses Wasser eingestellt. Das getrocknete Reaktionsprodukt wurde ebenfalls in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Kohle gekocht. Ich erhielt so weisse, seideglänzende Nadeln, die bei 130° schmolzen. Nach öfterem Umkristallisieren aus Benzol blieb der Schmelzpunkt bei 134° konstant. Das Bromketon löst sich, wie das Chlorketon, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol. Äther, Petroläther und Ligroin lösen es nicht.

Halogenbestimmung.

Angew. Substanz : 0,2028
AgBr : 0,1301

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{13}\,H_{14}\,NO_2\,Br$ | = Molg. 296 |
| Br = 27,0 % | Br = 27,2%. |

### c. Acetyl-acettetrahydrochinolin.

$CH_3\,CO\,C_{11}\,H_{12}\,ON$.

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung darzustellen, gelang weder nach der beim Chloracetylacettetrahydrochinolin angegebenen Methode, noch durch

Variieren der Versuchsbedingungen. Bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse wie beim Chloracetyl-acettetrahydrochinolin erhielt ich beim Eingiessen der Reaktionsmasse in mit Salzsäure angesäuertes Eiswasser ein rotbraunes Öl, das selbst nach längerem Stehen nicht fest wurde. Ich extrahierte es daher mit Äther und unterwarf es der fraktionierten Destillation. Der zuerst übergehende Anteil roch stark nach Essigsäure, während der darauf folgende Anteil bei 290°—295° siedete. Die grösste Menge des Öles war also unverändertes Ausgangsmaterial.

Ich wandte nun eine grössere Menge, und zwar 20,0 g Aluminiumchlorid an und stellte das Reaktionsprodukt längere Zeit in heisses Wasser. Ferner unterstützte ich die Reaktion durch gleichzeitige Einwirkung von Sonnenstrahlen.

Keiner der ausgeführten Versuche hatte jedoch den erwünschten Erfolg.

## II. Oxydation vorstehender Substanz mit Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat.

Um den Ort zu bestimmen, in den die Chloracetylgruppe getreten ist, oxydierte ich die Halogenketone sowohl mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, als auch mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

### a. Acettetrahydrochinolincarbonsäure.

$HOOC . C_{11} H_{12} ON$: 2,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und mit

einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt. Darauf wurden unter Erwärmen am Rückflusskühler im Wasserbade allmählich 20 ccm 100 Vol. %iges Wasserstoffsuperoxyd unter häufigem Umschütteln hinzugefügt. Im Verlauf der Reaktion ist darauf zu achten, dass die Lösung stets stark alkalisch bleibt. Nach einstündigem Erhitzen war bis auf eine geringe harzige Masse alles in Lösung gegangen. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die sich ausscheidende gelbliche Säure wurde in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle versetzt, $^1/_2$ Stunde gekocht, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Nun schieden sich weissgelbe Nädelchen aus, die bei 183° schmolzen. Noch einmal aus Wasser umkristallisiert, schmolz die Säure bei 187° und bildete weisse Nadeln. Die Säure löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in heissem Wasser. Sie ist unlöslich in Äther, Ligroin und Petroläther. Ausbeute ungefähr 26—27 %.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Angew. Substanz 0,1590 g
   $CO_2$ 0,3876 g
   $H_2O$ 0,0880 g
2. Angew. Substanz 0,1392 g
   $CO_2$ 0,3372 g
   $H_2O$ 0,0780 g

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz 0,2252 g
N 12,5 ccm (22°, 766 mm)

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N$ = Molg. 219
C = 65,8% H = 5,9% N = 6,4%.

Gefunden:
1. C = 66,5% H = 6,1% N = 6,3%
2. C = 66,0 „ H = 6,2 „

Da die dargestellte Acettetrahydrochinolincarbonsäure noch nicht bekannt ist, mithin über die Konstitution der Ketone keinen Aufschluss gab, so suchte ich durch Erhitzen der Ketone mit 100 Vol. prozentigem Wasserstoffsuperoxyd im Einschmelzrohr zu einer Dicarbonsäure zu gelangen. Diese Versuche gelangen jedoch nicht. Bei zwölfstündigem Erhitzen im Wasserbade erhielt ich unverändertes Ausgangsmaterial. Beim Erhitzen auf 125° im Einschmelzrohr verkohlte die Substanz vollständig.

b. Ich versuchte nun, das Chloracetyl-acettetrahydrochinolin mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu oxydieren. 2,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin wurden in 200 ccm Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und bis zum Sieden erhitzt. Darauf wurden 8,0 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen zugesetzt. Nach 2 Stunden wurde abfiltriert, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat ammoniakalisch gemacht und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler ausgekocht. Beim Eindunsten des Alkohols blieb ein rotes Öl. Um festzustellen, ob dieses Öl Acettetrahydrochinolin war, destillierte ich es im

Fraktionierkolben. Es ging vollständig bei 150—180° über. Es war also hier eine weitgehende Zersetzung eingetreten.

Weiterhin wurden 2,0 g des Chlorketons in 100 ccm Wasser suspendiert, 5 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, zum Sieden erhitzt und allmählich 4,0 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat eingetragen. Nach zweistündigem Kochen wurde abfiltriert, und das Filtrat in gleicher Weise, wie bei dem ersten Versuch, behandelt. Ich erhielt wiederum ein rotes, öliges Zersetzungsprodukt.

2,0 Chlorketon, 150 ccm Wasser und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure wurden im Wasserbade erwärmt und allmählich 4,0 Permanganat hinzugesetzt. Nach dreistündigem Erhitzen wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, abfiltriert und der Niederschlag mit heissem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge ausgewaschen. Das Filtrat wurde bis auf ca. 40 ccm eingedunstet und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Ich erhielt so hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial und wenig einer stark gefärbten Verbindung, die sich nicht reinigen liess. Bei dem letzten Versuch wandte ich dieselben Mengen an, wie vorher angegeben, erhitzte aber 6 Stunden auf dem Wasserbade. Es entstand ein stark gefärbtes Produkt, das roh zwischen 70° und 155° schmolz. Nach wiederholtem Auflösen in ammoniakhaltigem Wasser und Kochen mit Tierkohle konnte ich schliesslich die schon mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Acettetrahydrochinolincarbonsäure in geringer Menge isolieren.

## III. Abspaltung des Acetylrestes.

### Chloracetyltetrahydrochinolin.

$CH_2\,Cl\,CO\,.\,C_9\,H_{10}N.$

Ich versuchte zunächst die Abspaltung der $CO\text{-}CH_3$-Gruppe durch Einwirkung von 48prozentiger Bromwasserstoffsäure zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde 1,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin in 4,0 g Eisessig gelöst und mit 6,0 g 48prozentiger Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Gemisch wurde $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wurde mit Soda neutralisiert, und der Niederschlag abfiltriert. Ich erhielt eine harzige, schwarze Masse, die sich nicht umkristallisieren liess. Ich wiederholte den Versuch nochmals, erhitzte nun aber nur $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt bildete wiederum eine harzige, nicht kristallisierbare Masse. Die Versuche, den Acetylrest mittelst alkoholischer Natronlauge abzuspalten, waren ebenfalls erfolglos.

Ich liess nun auf das Chlorketon 20prozentige Salzsäure einwirken. 1,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin wurde mit 10 ccm 20prozentiger Salzsäure im Einschmelzrohr eingeschlossen und 12 Stunden auf $125^0$ im Bombenofen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann auf Eis gegossen und einige Zeit stehen gelassen. Es schied sich eine schwarze, zur Untersuchung wenig einladende Masse ab, die aus gefärbten Zersetzungsprodukten bestand. Sie war löslich in Salzsäure, salzsäurehaltigem Wasser und salzsäurehaltigem Alkohol, ferner in einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol

und Chloroform, sowie in heissem Wasser mit roter Farbe, in Äther und Benzol mit gelber Farbe. — Ein letzter Versuch endlich hatte den erwünschten Erfolg: 2 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin erhitzte ich mit 20 g 20prozentiger Salzsäure $^1/_2$—1 Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler bis zur Lösung. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Ammoniumkarbonat im Überschuss versetzt, und die ausgeschiedene gelbbraune Verbindung abfiltriert. Aus Alkohol umkristallisiert, bildeten sich gelbe Blättchen, die zwischen 123—124° schmolzen. Das Chloracetyl-tetrahydrochinolin ist in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform löslich, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Spuren der Verbindung lösen sich auch in heissem Wasser. Ausbeute 50%.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz: 0,2300 g
$CO_2$: 0,5302 g
$H_2O$: 0,1192 g

Stickstoffbestimmung.

Angew. Substanz: 0,1516 g
N: 9,2 ccm (14°, 746 mm).

Chlorbestimmung.

Angew. Substanz: 0,1160 g
Ag Cl: 0,0784 g

Berechnet für $C_{11}H_{12}NOCl$ = Molg. 209,5

C = 63,0% H = 5,7% N = 6,7% Cl = 16,9%.

Gefunden:

C = 62,9% H = 5,7% N = 6,9% Cl = 16,7%.

Trotz der verschiedensten Versuche gelang es mir nicht, ein salzsaures Salz dieser Verbindung darzustellen. Beim Verdampfen einer Lösung von 2,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin in 10,0 g konzentrierter Salzsäure zur Trockene erhielt ich zwar eine braune Masse, die bei 165° schmolz. Diese ergab jedoch beim Umkristallisieren das Ausgangsmaterial zurück. Auch gasförmige Salzsäure wirkt auf das Chloracetyl-tetrahydrochinolin in ätherischer Lösung nicht ein. — Bei dem Versuche, dieses Produkt mit Wasserstoffsuperoxyd zu einer Tetrahydrochinolincarbonsäure zu oxydieren, erhielt ich stark gefärbte Zersetzungsprodukte, die bei 65° zu schmelzen begannen und bei 95° geschmolzen waren.

## IV. Einwirkung von Salpetersäure auf Chloracetyl-acettetrahydrochinolin.

Ich stellte folgende Versuche an: 1,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin wurde in der Kälte unter Eiskühlung mit 10,0 g konzentrierter Salpetersäure übergossen und nach einiger Zeit wurde die Lösung in Eiswasser eingetragen. Ferner wurde 1,0 g des Ketons in der Kälte in 10,0 g konzentrierter Salpetersäure gelöst und 3—4 Tage stehen gelassen. Sodann wurde die Lösung ebenfalls auf Eis gegossen. In beiden Fällen erhielt ich unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

Ich löste nun 1,0 g Keton in der Kälte in einem Gemisch von konzentrierter Salpeter- und Schwefel-

säure auf und liess die Lösung einige Zeit stehen. Ich verdünnte mit Wasser und versetzte dann mit Ammoniumcarbonat im Überschuss, worauf stark gefärbte Zersetzungsprodukte ausfielen.

Weiterhin liess ich rauchende Salpetersäure auf das Chlorketon einwirken und zwar in der Weise, dass ich 1,0 g des Ketons in 10,0 g rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung löste, und die Lösung 4 Tage lang stehen liess. Das Reaktionsgemisch gab ich dann in Eiswasser und filtrierte den Niederschlag nach einiger Zeit ab. Das Produkt ist dieselbe Verbindung, die ich auch bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure in der Wärme erhalten habe und dort beschreiben werde.

### Trinitrotetrahydrochinolin.

$C_9 H_8 N (NO_2)_3$.

1,0 g Chloracetylacettetrahydrochinolin wurde in 10,0 g konzentrierter Salpetersäure gelöst und 1 Stunde in einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde auf Eis gegossen und die sich abscheidenden gelben Flocken nach einiger Zeit abfiltriert und auf einer Tonplatte getrocknet. Aus Alkohol umkristallisiert, erhielt ich gelbbraune Blättchen vom Smp. 152°. Sie waren löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Ausbeute 15 %.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Angew. Substanz : 0,1944 g
   $CO_2$ : 0,2908 g
   $H_2O$ : 0,0560 g
2. Angew. Substanz : 0,1826 g
   $CO_2$ : 0,2742 g
   $H_2O$ : 0,0375 g

Stickstoffbestimmungen.

1. Angew. Substanz : 0,1552 g
   N : 28,1 ccm
   (16°, 756 mm).
2. Angew. Substanz : 0,1442 g
   N : 26,4 ccm
   (20°, 759 mm).

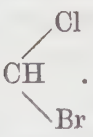
Berechnet für $C_9 H_8 N (NO_2)_3$ = Molg. 268
C = 40,3 % H = 3,0 % N = 20,9 %

Gefunden:

1. C = 40,8 % H = 3,2 % N = 20,9 %
2. C = 40,9 „ H = 2,2 „ N = 20,7 „.

## V. Bromierungsversuche.

### p-Bromchloracetyl-acettetrahydrochinolin.




. CO . $C_{11} H_{12} NO$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1,2 g Chloracetyl - acettetrahydrochinolin in 10,0 g Eisessig

unter Erwärmen gelöst und 0,8 g (2 Atome) Brom hinzugesetzt. Ich erhitzte nun zum Sieden, bis die rote Farbe in gelb übergegangen war. Die Lösung wurde sofort in Eiswasser gegossen und einige Zeit der Ruhe überlassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf einer Tonplatte getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Alkohol bildete die Verbindung weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 164°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 173°. Aus Benzol umkristallisiert schmolz der Körper bei 179°. Die Blättchen waren löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Petroläther. Ausbeute 25 %.

Halogenbestimmung:

Angew. Substanz : 0,1156 g

Ag Cl + Ag Br : 0,1164 g

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{13}H_{13}NO_2ClBr$ | = Molg. 330,5 |
| Br + Cl = 34,90 % | Halogen = 35,0 %. |

Konstitutionsbeweis:

Um nachzuweisen, dass das Brom in die Seitenkette des Chloracetyl-acettetrahydrochinolins eingetreten ist, oxydierte ich die Bromverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd. 0,5 g der Bromverbindung wurden in Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und nach und nach unter Erwärmen im Wasserbade am Rückflusskühler etwa 10 ccm 100 Vol. % Wasserstoffsuperoxyd hinzugesetzt. Nach 1—1½ Stunden war die Reaktion beendet. Ich liess nun erkalten und säuerte mit verdünnter Salzsäure an.

Die sich abscheidende gelbliche Verbindung wurde aus Alkohol umkristallisiert. Sie bildete alsdann weisse Nädelchen vom Smp. 186—187°. Diese zeigten alle Eigenschaften der Acettetrahydrochinolincarbonsäure und gaben am Kupferdraht keine Halogenreaktion mehr. Das Brom ist also in die Seitenkette eingetreten.

**Chloracetyl-acettetrahydrochinolintribromid.**

$C_{13}\,H_{11}\,NO_2\,Cl - Br_3$.

1,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin wurden mit 2,4 g Brom (entsprechend 6 Atome Brom plus einem geringen Überschuss) und 10 g Chloroform im Einschmelzrohr eingeschlossen und 4 Stunden im Wasserbade auf 80° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und einige Zeit stehen gelassen. Die anfangs harzige Masse wurde allmählich fest. Ich filtrierte ab, trocknete das Produkt auf einer Tonplatte und kristallisierte es wiederholt aus absolutem Alkohol um. Ich erhielt so weisse Nadeln, die bei 186° schmolzen. Sie waren löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Halogenbestimmung.

Angew. Substanz: 0,1406 g

$AgCl + 3\,AgBr$ : 0,2042 g

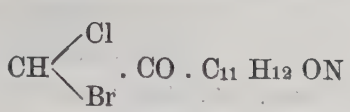
Berechnet für $C_{13}\,H_{11}\,NO_2\,Cl\,Br_3$ = Molg. 488,5

Cl + Br 56,4 %.

Gefunden: Halogen 56,5 %.

Bei vierstündigem Erhitzen von 1,0 g Chloracetyl-acettetrahydrochinolin mit 2,4 g Brom und 10,0 g

Chloroform im Einschmelzrohr auf 50 ° erhielt ich Brom-Chloracetyl-acettetrahydrochinolin



vom Schmelzpunkt 179 °.

Bei der Darstellung des Tribromids erhielt ich stets in geringen Mengen ein Nebenprodukt, das bebeutend höher schmilzt (bei 218°). Besonders beobachtete ich die Bildung dieser Verbindung bei den Versuchen, das Tribromid durch Erhitzen des Chlorketons mit Brom und Chloroform im Einschmelzrohr auf 110 ° zu erhalten. Die Ausbeute an Tribromid ist hierbei schlechter, als beim Erhitzen im Wasserbade. Das bei 218 ° schmelzende Produkt ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol, als das Tribromid. Dieses Verhalten ermöglicht die Trennung der beiden Verbindungen. Wendet man die bei der Darstellung des Tribromids angegebenen Mengenverhältnisse an, so kocht man am besten das Reaktionsprodukt mit ca. 60 ccm Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler aus. Die Verbindung vom Schmelzpunkt 218 ° bleibt schliesslich zurück, während das Tribromid in Lösung geht. Sie kann nach dem Abfiltrieren durch längeres Erhitzen mit ungefähr der dreifachen Menge Alkohol gelöst und durch Kochen mit Tierkohle rein erhalten werden. Die braunen, filzigen Nadeln werden hierdurch rein weiss und der Schmelzpunkt steigt auf 222 °. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin und Petroläther.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Angew. Substanz: 0,1573 g
   $CO_2$: 0,1968 g
   $H_2O$: 0,0343 g
2. Angew. Substanz: 0,1300 g
   $CO_2$: 0,1638 g
   $H_2O$: 0,0360 g

Eine dritte Analyse fertigte ich mit einem Prof. Dr. von Walther schen Verbrennungsofen an. Sie ergab folgende Werte:

3. Angew. Substanz: 0,0882 g
   $CO_2$: 0,1152 g
   $H_2O$: 0,0233 g

Halogenbestimmungen:

1. Angew. Substanz: 0,1320 g
   Halogensilber: 0,1810 g
2. Angew. Substanz: 0,1330 g
   Halogensilber: 0,1826 g

Gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| C = | 34,1 % | 34,3 % | 35,6 % |
| H = | 2,4 „ | 3,1 „ | 2,8 „ |

An Halogen fand ich, berechnet auf Brom:

Br = 58,3 % 58,4 %.

Auf Br + 1 Cl berechnet:

Halogen = 51,6 % 51,6 %.

Nimmt man an, dass der Chloracetylrest des Chloracetyl-acettetrahydrochinolins durch das Brom abgespalten ist, und im Kern drei Brom substituiert worden sind,

so erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}NOBr_3$ = Molg. 412.

Diese würde enthalten an

C = 32,0 %
H = 2,4 „
Br = 58,2 „

Ferner liegt noch die Möglichkeit vor, dass der am Stickstoff sitzende Acetylrest abgespalten ist und sich ein bromwasserstoffsaures Salz gebildet hat. Für eine solche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}NOBr_2Cl$ = Molg. 369,5 würde sich folgender Prozentgehalt ergeben:

C = 35,7 %
H = 3,2 „
Halogen = 52,9 „

Mit der ersten Verbindung stimmen von meinen Analysen die Resultate für Wasserstoff und Brom überein, während für die letztere an Halogen 1,3 % zu wenig gefunden wäre. Nach den Analysen scheint keine der angenommenen Substanzen entstanden zu sein.

### Dibromtetrahydrochinolincarbonsäure.

$COOH . C_9H_7NBr_2$

Um bei dem Tribromid die Stellung von Brom im Kern nachzuweisen, oxydierte ich diese Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd.

2,0 g Chloracetyl - acettetrahydrochinolintribromid wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt. Das Gemisch wurde im siedenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und allmählich unter häufigem Umschütteln 70 ccm 100 Vol. % Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden war der grösste Teil des Tribromids gelöst. Ich filtrierte ab und säuerte das Filtrat nach dem Erkalten mit 10 prozentiger Salzsäure an. Es schied sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, der bei 275° schmolz. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol gewann ich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 295—296°. Diese waren löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Wasser, Natronlauge und Eisessig, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Petroläther.

Halogenbestimmungen:

1. Angew. Substanz 0,1411 g
   Ag Br 0,1572 g
2. Angew. Substanz 0,0902 g
   Ag Br. 0,1006 g

Gefunden:

Br = 47,4 % 47,45 %

Berechnet für $C_{10}\,H_8\,NO_2\,Br$ = Molg. 334.

Br. = 47,9 %.

Durch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds ist also hier gleichzeitig der Acetylrest abgespalten, denn eine Acetyldibromtetrahydrochinolincarbonsäure würde 42,4 % Brom enthalten.

# B. Acettetrahydro - p - toluchinolin-derivate.

## I. Einwirkung von Chloracetylchlorid, Bromacetylbromid und Acetylbromid auf Acettetrahydroparatoluchinolin.

### a. Chloracetyl-acettetrahydro-p-toluchinolin.

$Cl — CH_2 . CO . C_{12} H_{14} ON.$

5,0 g Acettetrahydro-p-toluchinolin wurden in 20,0 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst, 10,0 g Chloracetylchlorid hinzugefügt und 15,0 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Zur Vollendung der Reaktion wurde die Reaktionsmasse noch etwa 15 Minuten in heisses Wasser eingestellt. Nach Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs wurde die braune Masse in salzsäurehaltiges Eiswasser gegossen. Das Chloracetyl-acettetrahydro-p-toluchinolin schied sich sofort fest ab. Nach einiger Zeit wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, auf einem Tonteller getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Es bildeten sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 132 °. Sie waren löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Ausbeute betrug 5,0 g Chlorketon.

Halogenbestimmung:

Angew. Substanz 0,1724 g

Ag Cl 0,0948 g

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angew. Substanz 0,1492 g

$CO_2$ 0,3472 g

$H_2O$ 0,0854 g

Berechnet für $C_{14}H_{16}NO_2Cl$ = Molg. 265,5

Cl = 13,4 % C = 63,3 % H = 6,0 %.

Gefunden:

Cl = 13,6 % C = 63,4 % H = 6,3 %.

**b. Bromacetyl-acettetrahydroparatoluchinolin.**

$Br . CH_2 . CO . C_{12}H_{14}ON$.

Diese Verbindung wurde in gleicher Weise wie das Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin aus 5,0 g Acettetrahydroparatoluchinolin, 20,0 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, 10,0 g Bromacetylbromid und 15,0 g fein zerriebenem Aluminiumchlorid dargestellt. Sie fiel ebenfalls beim Eingiessen in salzsäurehaltiges Eiswasser sofort fest und fast weiss aus. Sie wurde aus Benzol umkristallisiert und bildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. Diese lösten sich, wie die Chlorverbindung, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin und Eisessig und waren unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute betrug 70—80 %.

Halogenbestimmung:

Angew. Substanz 0,1288 g

Ag Br 0,0774 g

Berechnet für $C_{14}H_{16}NO_2Br$ = Molg. 310.

Brom = 25,8 %.

Gefunden:

Brom = 25,5 %.

### c. Acetyl-acettetrahydroparatoluchinolin.

$CH_3 . CO . C_{12} H_{14} ON.$

Zur Darstellung dieses Ketones wurden dieselben Mengenverhältnisse, wie beim Chlor- und Bromketon angewandt, nur statt Chloracetylchlorid resp. Bromacetylbromid Acetylbromid verwendet. Zur Vollendung der Reaktion war hier ein längeres Einstellen in heisses Wasser erforderlich. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen auf einem Tonteller in Alkohol gelöst, mit Tierkohle einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, abfiltriert und der Alkohol verdampft. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Ich erhielt so derbe Kristalle, die bei 116 ° schmolzen. Sie waren in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich, mit Ausnahme von Petroläther. Ausbeute 20 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angew. Substanz 0,1790 g

$CO_2$ 0,4756 g

$H_2O$ 0,1250 g

Berechnet für $C_{14} H_{17} NO_2$ = Molg. 231.

C = 72,7 % H = 7,35 %.

Gefunden:

C = 72,45 % H = 7,7 %.

## II. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat.

Ich oxydierte sowohl das Acetyltetrahydroparatoluchinolin, als auch die hieraus gewonnenen Ketone.

Die Oxydation des Acetyltetrahydroparatoluchinolins mit Wasserstoffsuperoxyd gelang trotz mehrfacher Versuche nicht. Ich erhitzte hierbei sowohl längere Zeit im Wasserbade, als auch auf freier Flamme. Auch die Anwendung einer grösseren Menge von 100 Vol. %igem Wasserstoffsuperoxyd hatte keinen Erfolg.

### a. Acettetrahydroparatoluchinolincarbonsäure.

$HOOC \cdot C_{12} H_{14} ON$.

2,0 g Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin wurden in 20 ccm Wasser suspendiert, mit 10prozentiger Natronlauge stark alkalisch gemacht und allmählich 24 ccm 100 Vol. % Wasserstoffsuperoxyd unter Erhitzen im siedenden Wasserbade und häufigem Umschütteln hinzugefügt. Ich hielt die Lösung ständig stark alkalisch und erhitzte so lange, bis der grösste Teil des Ketons gelöst war, was nach $1^1/_2$ Stunden erfolgte. Ein kleiner Teil des Ketons blieb als harzige Masse zurück. Ich filtrierte ab und säuerte die Lösung mit 10prozentiger Salzsäure an. Das Reaktionsprodukt schied sich nach einiger Zeit fest ab. Es wurde gereinigt, indem ich es in ammoniakhaltigem Wasser löste und längere Zeit mit Tierkohle kochte. Darauf filtrierte ich ab, säuerte mit 10prozentiger Salzsäure an und kristallisierte den Niederschlag nochmals aus Wasser um. Die Säure bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 201 °. Sie ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Petroläther. Ausbeute: 30 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
Angew. Substanz: 0,1878 g
$CO_2$: 0,4592 g
$H_2O$: 0,1070 g

Stickstoffbestimmung:
Angew. Substanz: 0,1758 g
N: 9,2 ccm (19°, 760 mm).

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_3$ = Molg. 233
C = 66,95% H = 6,4% N = 6,0%.

Gefunden:
C = 66,8% H = 6,3% N = 6,0%.

**b.** Um das Chloracetyl-acettetrahydro-p-toluchinolin mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu oxydieren, machte ich folgende Versuche: 2,0 g des Chlorketons wurden in 200 ccm Wasser suspendiert, mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Sodann wurden allmählich 16,0 g Kaliumpermanganat eingetragen. Nach vierstündigem Kochen wurde das Reaktionsgemisch mit verdünntem Ammoniak alkalisch gemacht, abfiltriert, und der Rückstand mit ammoniakhaltigem heissen Wasser ausgewaschen. Nach dem Eindunsten des Filtrates und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich ein rotes Öl ab. Es war auch hier eine vollständige Zersetzung des Ausgangsmaterials eingetreten.

Bei weiteren Versuchen verringerte ich die Menge des Permanganates und zwar in der Weise, dass ich nur 8,0 g und 4,0 g anwandte. Auch erhitzte ich nur 2 Stunden lang zum Sieden. Das Ergebniss dieser

Versuche war stets die Bildung eines öligen Zersetzungsproduktes.

Ferner wurden 2,0 g Chlorketon, 150 ccm Wasser und 16 ccm verdünnte Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt und nach und nach 8,0 g Permanganat hinzugesetzt. Nach 6 Stunden wurde ammoniakalisch gemacht, abfiltriert, der Rückstand mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat bis auf 40—50 ccm eingedunstet und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fiel ein braunes, schwer zu reinigendes Produkt aus, das bei 100—150° schmolz. Alle folgenden Versuche ergaben dasselbe Resultat. Auf dieselbe Menge Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin wandte ich folgende Mengen Permanganat an: 6,0 g, 4,0 g und 2,0 g und erhitzte 2—2½ Stunden auf dem Wasserbade. Ich erhielt stark gefärbte Zersetzungsprodukte, die teils bei 65—150°, teils zwischen 55—95° schmolzen.

c. Auch das Acetyltetrahydroparatoluchinolin versuchte ich mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu oxydieren.

2,0 g Acetyltetrahydroparatoluchinolin wurden mit 150 ccm Wasser übergossen, mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach und nach wurden dann 24,0 g Permanganat eingetragen. Nach vierstündigem Erhitzen wurde abfiltriert, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst, und die Lösung nach dem Kochen mit Tierkohle mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach mehrmaligem Auflösen in ammoniakhaltigem Wasser und Kochen mit Tierkohle

erhielt ich beim Umkristallisieren aus heissem Wasser gelbe asbestartige Nadeln, die bei 315° noch nicht geschmolzen waren.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angew. Substanz : 0,0640 g

$CO_2$ : 0,1337 g

$H_2O$ : 0,0378 g

Gefunden:

C = 56,9 %

H = 6,6 „.

Für eine Verbindung von der Zusammensetzung COOH $C_7 H_{10} ON$ = Molg. 169 ergaben sich folgende Werte:

C = 56,8 %

H = 6,5 „.

Zur Anfertigung einer Kontrollanalyse, sowie zu einer Stickstoffbestimmung fehlte es mir an Material. Ich musste mich daher damit begnügen, den Stickstoff qualitativ nachzuweisen. — Die bei diesem Versuche erhaltene, schlechte Ausbeute suchte ich zu verbessern, indem ich die Menge des Permanganats verringerte und die Zeit des Kochens verkürzte resp. überhaupt nur auf dem Wasserbade erhitzte. Ich wandte in den weiteren Versuchen nur 12,0 g, 7,0 g und 4,0 g Permanganat an und kochte nur 3,2 und 1½ Stunden. Die Ausbeute war bei diesen Versuchen noch schlechter, ebenso nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade, selbst bei Anwendung von grösseren Mengen Kaliumpermanganat.

## III. Abspaltung des Acetylrestes.

### Chloracetyl-tetrahydroparatoluchinolin.

$Cl . CH_2 . CO . C_{10} H_{12} N.$

5,0 g Chloracetyl - acettetrahydroparatoluchinolin wurden mit 50,0 g 20 % Salzsäure übergossen und im Wasserbade erhitzt. Es löste sich nach einiger Zeit ein grosser Teil der angewandten Substanz, fiel jedoch beim weiteren Erhitzen wieder aus. Ich vermutete die Bildung eines salzsauren Salzes. Um nun auch den Rest des Ketons in dieses Salz überzuführen, setzte ich noch 50,0 g 20 % Salzsäure hinzu und erhitzte weiter im Wasserbade. Da nach 1½ Stunde eine vollständige Lösung noch nicht erfolgt war, so erhitzte ich schliesslich auf freier Flamme. Nach ungefähr ¾ Stunden war die Substanz zum grössten Teil gelöst. Die Lösuug wurde bis zur alkalischen Reaktion mit Ammoniumcarbonat versetzt. Das Reaktionsprodukt schied sich in gelben Flocken ab, die nach einiger Zeit abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet wurden. Aus Alkohol umkristallisiert erhielt ich gelbe Blättchen, die teilweise bei 118°, teilweise erst über 200° schmolzen. Sie lösten sich zum Teil in heissem Wasser. Diese Lösung reagierte sauer, was auf die Bildung eines salzsauren Salzes schliessen liess. Da ich bei der Spaltung des Chloracetyl-acettetrahydrochinolins ein salzsaures Salz nicht erhielt und auch aus dem Spaltungsprodukt selbst nicht darstellen konnte, so glaubte ich, dass dieses Salz wenig beständig sei und durch höheres Erhitzen die Salzsäure wieder abgegeben würde. Ich machte daher noch folgende Versuche: 2,5 g Chloracetyl-acettetrahydro-

paratoluchinolin wurden mit 50,0 g 20 % Salzsäure 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Auch hier löste sich die Substanz zunächst vollständig und schied sich nach einiger Zeit wieder ab. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ammoniumcarbonat alkalisch gemacht, und der flockige, gelbe Niederschlag nach einiger Zeit abfiltriert. Das Rohprodukt schmolz wiederum teilweise bei 118 °, teilweise über 200 °. Es war also auch hier keine vollständige Spaltung erfolgt. — Ich wiederholte denselben Versuch mit den gleichen Mengenverhältnissen, erhitzte nun aber 3 Stunden lang. Ich erhielt hierbei stark gefärbte Nebenprodukte in grosser Menge. Gleichzeitig erhitzte ich 2,5 g des Ketons mit 50,0 g 20 % Salzsäure im Ölbade 6 Stunden lang auf 100 ° bis 150 °. Ich versetzte mit Ammoniumcarbonat und kristallisierte das Produkt aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Petroläther um. Ich erhielt grün gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 207 ° (unreines salzsaures Salz).

Alle diese Versuche liessen auf eine grosse Beständigkeit des salzsauren Salzes schliessen. Es gelang mir, dasselbe zu erhalten, indem ich 2,5 g des Ketons mit 50 g 20 % Salzsäure 1 Stunde am Rückflusskühler kochte. Es schied sich teilweise schon beim Kochen ab, teilweise fiel es aus der Lösung beim Erkalten aus. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert. — Ich versuchte nun hieraus das Spaltungsprodukt zu erhalten und zwar auf folgende Weise: 1,0 g des salzsauren Salzes wurden mit 50 ccm konzentriertem Ammoniak übergossen und 1/4 Stunde lang gekocht. Die Substanz ballte zusammen. Es wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert, und die Masse auf einer Tonplatte getrocknet. Das Rohprodukt

hatte den Schmelzpunkt 98°. Da sich beim Kochen mit konzentriertem Ammoniak sehr viel gefärbte Nebenprodukte bildeten, die durch Kochen mit Tierkohle nicht zu entfernen waren, so änderte ich den Versuch folgendermassen ab: 1,5 g des salzsauren Salzes wurden in mit einigen Tropfen 10 % Salzsäure versetztem Wasser durch Erhitzen gelöst und mit 10 % Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Ich erhielt einen gelben, flockigen Niederschlag, der, nach dem Trocknen auf einer Tonplatte aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 122° bildete. Diese waren löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ausbeute 17—20%.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angew. Substanz: 0,1454 g

$CO_2$: 0,3452 g

$H_2O$: 0,0864 g

Halogenbestimmung:

Angew. Substanz: 0,1302 g

AgCl: 0,0828 g

Berechnet für $C_{12}H_{14}NOCl$ = Molg. 223,5.

C = 64,4 % H = 6,3 % Cl = 15,8 %.

Gefunden:

C = 64,7 % H = 6,6 % Cl = 15,7 %.

**Salzsaures Salz des Chloracetyltetrahydro-p-toluchinolins.**

$C_{12}H_{14}NOCl.(HCl)$.

Wie bereits bei der Darstellung des Chloracetyltetrahydroparatoluchinolins erwähnt, wurde dieses Salz

durch einstündiges Kochen von 2,5 g des Chlorketons mit 50,0 g 20% Salzsäure am Rückflusskühler erhalten. Es fällt teilweise schon beim Kochen aus und darf aus der Lösung nicht durch Zusatz von Wasser gefällt werden, da hierbei bereits eine Zersetzung eintritt. Ferner darf das Reaktionsprodukt nur einmal aus Alkohol umkristallisiert werden, da beim weiteren Umkristallisieren sich die weissen Blättchen oder Nadeln gelb färben und der Schmelzpunkt von 218° auf 215° herabsinkt. Ammoniak, ammoniakhaltige Luft und Wasser zersetzen das Salz ebenfalls, was sich durch das Auftreten der gelben Farbe bemerkbar macht. Das Salz ist löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, besonders in etwas salzsäurehaltigem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Petroläther.

Halogenbestimmung:
Angew. Substanz: 0,1544 g
Ag Cl: 0,1694 g

Berechnet für $C_{12}H_{15}NOCl_2$ = Moleg. 260
Chlor = 27,3 %.

Gefunden:
Chlor = 27,1 %.

**Platindoppelsalz des Chloracetyltetrahydro-p-toluchinolins.**

$(C_{12}H_{14}NOCl \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

1,0 g Chloracetyl-tetrahydro-p-toluchinolin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen 10% Salzsäure versetzt. Darauf wurde die Lösung

mit 10 % Platinchloridlösung gefällt. Nach einiger Zeit hatte sich das Salz vollständig in gelben Nadeln abgeschieden, die auf einem Filter gesammelt und mit Wasser mehrmals ausgewaschen wurden. Beim Auflösen in Alkohol zersetzt sich das Salz.

Platinbestimmung:

Angew. Substanz: 0,1929 g

Pt: 0,0434 g.

Berechnet für

$(C_{12}H_{14}NOCl.HCl)_2.PtCl_4$ = Molg. 856,8

Pt = 22,7 %.

Gefunden:

Pt = 22,5 %.

## IV. Einwirkung von Salpetersäure auf Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin.

a. 2,0 g Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin wurden mit 20,0 g konzentrierter Salpetersäure übergossen. Es trat vollständige Lösung ein. Nach dreitägigem Stehen wurde die Lösung in Eiswasser gegossen. Das sich abscheidende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so etwas gelbliche Nadeln, die bei 134° schmolzen. (Unverändertes Ausgangsmaterial.)

Ein zweiter Versuch wurde mit denselben Mengenverhältnissen angesetzt, aber circa 8 Tage lang stehen gelassen. Es schieden sich allmählich gelbe Flocken ab. Diese wurden durch ein doppeltes Filter abgesogen und

mit Wasser gut ausgewaschen. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert erhielt ich gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 212—213 °, die am Kupferdraht noch Halogenreaktion zeigten. Sie waren löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, Äther, Petroläther und Wasser. Ausbeute: 50%.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Angew. Substanz: 0,1892 g
   $CO_2$: 0,3467 g
   $H_2O$: 0,0813 g.
2. Angew. Substanz: 0,1739 g
   $CO_2$: 0,3187 g
   $H_2O$: 0,0807 g

Stickstoffbestimmung:
Angew. Substanz: 0,1614 g
N: 18,2 ccm
(Barom. 766, Temp. 21 °)

Gefunden:
C = 49,9 % und 50,0 %
H = 4,7 „ und 5,1 „
N = 12,8 „

Ich glaubte, dass eine Nitroverbindung entstanden sei. Die Berechnung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs für diese Verbindungen ergab folgende Werte:

Für eine Mononitroverbindung

$C_{14} H_{15} N_2 O_4 Cl$ = Molg. 310,5

C = 54,1 %
H = 4,8 „
N = 9,0 „

Für eine Dinitroverbindung

$C_{14} H_{14} N_3 O_6 Cl$ = Molg. 355,5

C = 47,2 %

H = 3,9 „

N = 11,8 „

Die Werte für eine Nitronitrosoverbindung kommen meinen Resultaten am nächsten.

$C_{14} H_{15} (No\ NO_2) NO_2 Cl$ = Molg. 340,5

C = 49,3 %

H = 4,4 „

N = 12,3 „

**b.** 5,0 g Chloracetyl-acettetrahydro-p-toluchinolin wurden mit 50,0 g konzentrierter Salpetersäure übergossen und 1 Stunde im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde nun in Eiswasser gegossen; jetzt schied sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken ab. Diese wurden abfiltriert, auf einer Tonplatte getrocknet und aus heissem Wasser umkristallisiert. Kocht man die wässrige Lösung mit Tierkohle, so erhält man weisse, asbestartige Nadeln, die bei 259 ° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig, heissem Wasser und Natronlauge, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ausbeute 5 %.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1. Angew. Substanz: 0,1416 g

$CO_2$: 0,2292 g

$H_2O$: 0,0565 g

2. Angew. Substanz: 0,0976 g

$CO_2$: 0,1595 g

$H_2O$: 0,0362 g

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz: 0,1640 g

N: 19,4 ccm

(760 Barom., 21 °)

Gefunden:

| | | |
|---|---|---|
| C = | 44,1 % | 44,6 % |
| H = | 4,4 „ | 4,1 „ |
| N = | 13,3 „ | |

Wenn man annimmt, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure der Benzolring aufgespalten ist, so würden die Zahlen der Analysen auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $CO\,OH\,.\,C_7\,H_9\,N_2\,O_3$ stimmen.

Molekulargewicht 214.

Die Berechnung ergibt für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff folgende Werte.

C = 44,8 %
H = 4,7 „
N = 13,1 „

## V. Bromierungsversuche.

### Brom-chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin.

$$CH\begin{cases}Cl\\Br\end{cases}.\,CO\,.\,C_{12}\,H_{14}\,ON$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 2,6 g Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolin in 20,0 g Eisessig unter Erwärmen und fügte 1,6 g (2 Atome) Brom

hinzu. Ich erhitzte die Lösung nun so lange auf freier Flamme, bis die anfangs rote Farbe in gelb übergegangen war. Alsdann goss ich das Reaktionsprodukt in Eiswasser. Die Verbindung fiel zuerst ölig aus, wurde aber allmählich harzig. Ich goss das überstehende Wasser ab, trocknete die harzige Masse auf einer Tonplatte und löste sie in Benzol. Diese Lösung versetzte ich mit so viel Äther, bis sie eben trübe war. Ich rieb nun mit einem Glasstabe die Wandungen des Gefässes, worauf die Verbindung nach einiger Zeit fest ausfiel. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man das harzige Reaktionsprodukt in Alkohol löst und mit Wasser versetzt. Es fallen zuerst die harzigen Anteile aus, diese giesst man ab. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Flocken ab. Die Bromverbindung wurde aus Benzol umkristallisiert. Sie bildet weisse Nadeln, die bei 143° schmelzen. Diese sind löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin. Ausbeute: 15—20 %.

Halogenbestimmung:

Angew. Substanz: 0,0972 g

Ag Br + Ag Cl: 0,0930 g

Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2ClBr$ = Molgw. 344,5

Halogen = 33,5 %

Gefunden: Halogen = 33,3 %.

Konstitutionsbeweis:

Um zu beweisen, dass das Brom in die Seitenkette eingetreten ist, oxydierte ich die Bromverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd. 0,5 g der Bromverbindung wurden in wenig Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen

10 prozentiger Natronlauge versetzt und allmählich unter Erwärmen im siedenden Wasserbade und häufigem Umschütteln 6—10 ccm 100 Vol. % Wasserstoffsuperoxyd hinzugesetzt. Nachdem fast die ganze Substanz in Lösung gegangen war, wurde abfiltriert und die Lösung mit 10 prozentiger Salzsäure angesäuert. Das sich abscheidende Reaktionsprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert. Es zeigte denselben Schmelzpunkt wie die Acettetrahydro-p-toluchinolincarbonsäure und gab am Kupferdraht keine Halogenreaktion mehr.

**Chloracetyl-acettetrahydroparatoluchinolintribromid.**

$CH_2\,Cl\,.\,CO\,.\,C_{12}\,H_{11}\,NO\,Br_3$.

5,3 g Chloracetyl - acettetrahydroparatoluchinolin wurden mit 9,6 g Brom (= 6 Atome) und 50,0 g Chloroform im Rohr eingeschlossen und im Wasserbade 4 Stunden auf 85° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war ölig. Es wurde auf Eis gegossen und einige Tage der Ruhe überlassen, hierbei wurde das Öl allmählich harzig. Ich goss das Wasser ab, presste die Masse auf eine Tonplatte und liess sie einige Zeit im Vakuumexsiccator stehen. Da das Reaktionsprodukt nicht fest wurde, so wiederholte ich den Versuch, nahm aber statt 50,0 g nur 5,0 g Chloroform. Das Produkt war wiederum ölig. Ich goss es in ein Becherglas und verdunstete das Chloroform im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium und Kalihydrat. Darauf übergoss ich es mit Äther und saugte den Äther ab. Dies wiederholte ich einige Male. Darauf kochte ich das Öl noch dreimal mit Benzol aus, um Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen, und trocknete

im Vakuumexsiccator. Das nun harzige Produkt löste ich in absolutem Alkohol, versetzte mit Petroläther bis zur Trübung und rieb mit einem Glasstabe die Wandungen des Gefässes. Nach einiger Zeit fiel die Bromverbindung fest aus.

Spätere Versuche ergaben, dass diese Verbindung auf bedeutend einfachere Weise fest zu erhalten ist. Man giesst das ölige Reaktionsprodukt in absoluten Alkohol, versetzt mit Petroläther bis zur starken Trübung und lässt einige Zeit stehen. Die Bromverbindung scheidet sich dann fest ab. Durch Reiben der Wandungen des Gefässes kann man die Abscheidung beschleunigen. Das so erhaltene feste Produkt wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhält man weisse Nadeln, die bei 225° schmelzen. Diese sind löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Durch das häufige Umkristallisieren geht sehr viel Substanz verloren, so dass die Ausbeute an reiner Bromverbindung nur 10—15 % beträgt.

Halogenbestimmung.

Angew. Substanz: 0,0928 g

Ag Cl + 3 Ag Br: 0,1306 g

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2ClBr_3$ = Molg. 502,5.

Halogen = 54,8 %.

Gefunden: Halogen = 54,7 %.

# C. Acetyltetrahydro-o-toluchinolinderivate.

## I. Einwirkung von Chloracetylchlorid, Bromacetylbromid und Acetylbromid auf Acettetrahydro-o-toluchinolin.

### a. Chloracetyl-acettetrahydro-o-toluchinolin.

$CH_2\,Cl\,.\,CO\,.\,C_{12}\,H_{14}\,ON.$

5,0 g Acettetrahydro-o-toluchinolin wurden in 20,0 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und 10,0 g Chloracetylchlorid hinzugefügt. In dieses Gemisch wurden allmählich 15,0 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einiger Zeit liess die Reaktion nach und wurde daher durch Einstellen in heisses Wasser unterstützt. Das Reaktionsprodukt wurde in mit Salzsäure angesäuertes Eiswasser gegossen. Es schied sich zunächst ein gelbes Öl ab, das aber nach wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser fest wurde. Die Verbindung wurde auf einer Tonplatte getrocknet und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so ein weisses, mikrokristallines Pulver, das bei 120° schmolz. Das Chlorketon ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin, Äther und Petroläther. Ausbeute 70 %.

Halogenbestimmung.

Angew. Substanz : 0,1480 g

Ag Cl : 0,0803 g

Berechnet für $C_{14}H_{16}NO_2Cl$ = Molg. 265,5
Cl = 13,4 %.

Gefunden:
Cl = 13,4 %.

### b. Bromacetyl-acettetrahydro-o-toluchinolin.

$CH_2Br \cdot CO \cdot C_{12}H_{14}ON$.

In eine Lösung von 5,0 g Acettetrahydro-o-toluchinolin und 10,0 g Bromacetylbromid in 20,0 g Schwefelkohlenstoff wurden 15,0 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde dann ebenso behandelt, wie beim Chlorketon angegeben ist. Beim Eintragen in Eiswasser schied sich die Bromverbindung ebenfalls zunächst ölig ab, wurde aber beim Reiben mit dem Glasstabe fest. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete weisse Nädelchen, die bei 121° schmolzen. Aus Benzol umkristallisiert, steigt der Schmelzpunkt auf 125—126°. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig und heissem Wasser, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Halogenbestimmung:
Angew. Substanz: 0,1245 g
AgBr: 0,0748 g

Berechnet für $C_{14}H_{16}NO_2Br$ = Molg. 310
Br = 25,8 %.

Gefunden:
Br = 25,5 %.

c. Um ein Acetyl-acettetrahydro-o-toluchinolin, analog dem Acetyl-acettetrahydro-p-toluchinolin, darzustellen, gab ich in ein Gemisch von 5,0 g Acettetrahydro-o-toluchinolin, 10,0 g Acetylbromid und 20,0 g Schwefelkohlenstoff 15,0 g Aluminiumchlorid. Die Reaktion verlief nur träge und musste schon nach kurzer Zeit durch Einstellen in heisses Wasser unterstützt werden. Das Produkt wurde wiederum in salzsäurehaltiges Eiswasser eingegossen. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das weder nach längerem Stehen, noch durch Reiben mit dem Glasstabe fest wurde. Ich zog es daher mit Äther aus und unterwarf es der fraktionierten Destillation. Der grösste Teil des Öles bestand aus unverändertem Acettetrahydroorthotoluchinolin.

## II. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat.

### a. Acettetrahydro-o-toluchinolincarbonsäure.

$HO\,OC\,.\,C_{12}\,H_{14}\,ON.$

2,0 g Chloracetyl-acettetrahydroorthotoluchinolin wurden in 20 ccm Wasser suspendiert und mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Unter Erwärmen im lebhaft siedenden Wasserbade wurden nach und nach 20 ccm 100 Vol. % Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Nach einer Stunde war der grösste Teil des Chlorketones gelöst und die Reaktion beendet. Ich filtrierte ab und versetzte das Filtrat nach dem Erkalten mit 10 % Salzsäure bis zur sauren Reaktion. Der sich abscheidende Niederschlag wurde nach einiger Zeit abfiltriert. Eine Reinigung

durch Kochen mit Tierkohle in ammoniakalischer Lösung war hier nicht erforderlich. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser erhielt ich gelbe Nadeln, die konstant bei 108 ° schmolzen. Sie waren löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Wasser, Natronlauge und Ammoniak, unlöslich in Ligroin, Äther und Petroläther. Die Ausbeute betrug 40 %.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz: 0,1722 g

N: 8,7 ccm

(9 °; 734 mm).

Berechnet für $C_{13} H_{15} NO_3$ = Molg. 233

N = 6,0 %.

Gefunden:

N = 5,8 %.

b. Um aus dem Chloracetyl-acettetrahydro-o-toluchinolin eine der bekannten Chinolinsäuren oder Pyridinsäuren darzustellen, oxydierte ich mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

1,5 g Chloracetylacettetrahydro-o-toluchinolin wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, 2 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Darauf trug ich nach und nach 1,5 g Kaliumpermanganat ein. Nach drei Stunden filtrierte ich ab, wusch den Niederschlag mit heissem Wasser, dem ich einige ccm Natronlauge (10 %) hinzugesetzt hatte, wiederholt aus, und engte das alkalische Filtrat bis auf circa 40 ccm ein. Nach dem Erkalten säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei trat eine starke Kohlensäureentwicklung ein. Es schied

sich ein gelber Niederschlag ab, der zwischen 65° und 180° schmolz. Die Ausbeute betrug aus 1,5 g angewandter Substanz 0,07 g Rohprodukt.

Nach den bei der Paraverbindung gemachten Erfahrungen erschienen mir hiernach weitere Versuche zwecklos.

c. Um das Ausgangsmaterial, das Acetyltetrahydroorthotoluchinolin, zu einer Säure zu oxydieren, machte ich folgende Versuche.

2,0 g Acetyltetrahydroorthotoluchinolin wurden mit 150 ccm Wasser und 6 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen und zum Sieden erhitzt. Sodann wurden im Verlauf von 2 Stunden 4,0 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat hinzugefügt. Es wurde abfiltriert, der Rückstand mit natronlaugehaltigem, heissem Wasser ausgewaschen und das alkalische Filtrat bis auf 40 bis 50 ccm eingedunstet. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. (Kohlensäure entwickelte sich.) Es schied sich ein braunes Produkt ab, das bei 336° noch nicht geschmolzen war. Die Ausbeute betrug aus 2,0 g 0,03 g Rohprodukt.

Ferner erhitzte ich 2,0 g des Chlorketons, 150 ccm Wasser und 12 ccm verdünnte Schwefelsäure im Wasserbade und trug nach und nach 8,0 g Permanganat ein. Nach 3—4 Stunden wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde dann ebenso wie bei dem ersten Versuche behandelt. Beim Ansäuern trat ebenfalls eine starke Kohlensäureentwicklung ein. Nach einiger Zeit schied sich ein öliges Produkt ab. Es war also hier anscheinend ebenfalls eine Zersetzung eingetreten.

## D. Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Acetpiperidin.

5,0 g Acetpiperidin und 10,0 g Chloracetylchlorid wurden in 20,0 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst. In diese Lösung trug ich nach und nach 15,0 g Aluminiumchlorid ein. Es trat nur eine äusserst träge Reaktion ein, weshalb ich die Reaktionsmasse ½ Stunde in heisses Wasser stellte. Da mir dies noch nicht zu genügen schien, erhitzte ich die Masse noch 1 Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade. Darauf goss ich das Produkt auf Eis, dem ich einige Kubikcentimeter 10 % Salzsäure zugesetzt hatte. Das Eiswasser färbte sich nach einiger Zeit gelb. Das ausgeschiedene gelbe Öl hatte sich gelöst. Ich engte die wässerige Lösung ein und erhielt so ein schwarzes Öl. Dieses war weder mit Äther noch mit Chloroform extrahierbar. Erst nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion liess es sich mit Äther ausschütteln. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, und das Öl destilliert. Es bestand teils aus Zersetzungsprodukten, teils aus unverändertem Acetpiperidin.

## E. Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Chinin.

Ich machte zunächst einen blinden Versuch, um festzustellen, ob etwa durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid eine Spaltung des Chinins eintreten würde. — Hierzu wurde 1,0 g Chinin vom Smp. 170° mit 15,0 g Schwefelkohlenstoff übergossen und allmählich 5,0 g fein zerriebenes Aluminiumchlorid eingetragen. Es trat keine Reaktion ein, selbst nicht beim Einstellen in heisses Wasser und nach ½ stündigem Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler. Die Masse wurde nun in salzsäurehaltiges Eiswasser eingegossen, worauf sie sich zum grössten Teil löste. Es wurde abfiltriert, und das Filtrat mit 10 % Natronlauge alkalisch gemacht. Es fiel ein weisser Niederschlag aus, der mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein weisses Pulver zurück, das bei 162° schmolz. Ich erhielt also das Ausgangsmaterial zurück.

4,0 g Chinin vom Smp. 170°, 15,0 g Chloracetylchlorid und 20,0 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 20,0 g Aluminiumchlorid versetzt. Selbst im Sonnenlicht trat nur eine sehr schwache Reaktion ein. Ich erhitzte daher noch ½ Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade, wobei sich die Reaktionsmasse bräunte. Nach dem Eingiessen in mit Salzsäure angesäuertes Eiswasser erhielt ich eine

braune, harzige Masse. Da dieselbe auch nach längerem Stehen nicht fest wurde, so goss ich das Wasser ab, trocknete die Masse, löste sie in absolutem Alkohol und fügte Petroläther hinzu. Auch nach dieser Behandlung schied sich das Produkt nicht, selbst nicht im Vacuumexsiccator, fest ab. Beim Verdunsten der Lösungsmittel blieb wiederum eine harzige Masse zurück. Weitere Versuche, das Reaktionsprodukt fest zu erhalten, waren ebenfalls erfolglos.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Herrn Lehrern, Herrn Prof. Dr. Michaelis, sowie insbesondere Herrn Prof. Dr. Kunckell, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Anleitung die vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt wurde, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Am 23. September 1883 wurde ich als Sohn des Apothekers Max Vollhase und seiner Ehefrau Marie geb. von Scheven zu Wolgast geboren. Ich besuchte das Realgymnasium zu Tarnowitz O/S und studierte in Rostock Pharmazie. Nachdem ich das Staatsexamen mit Note „sehr gut“ bestanden hatte, widmete ich mich dem Studium der Chemie: Am 11. Mai 1910 bestand ich in Rostock die mündliche Doktorprüfung.